

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-330161  
 (43) Date of publication of application : 15.12.1998

(51) Int.CI.

C04B 35/46  
H01B 3/12

(21) Application number : 09-157813  
 (22) Date of filing : 30.05.1997

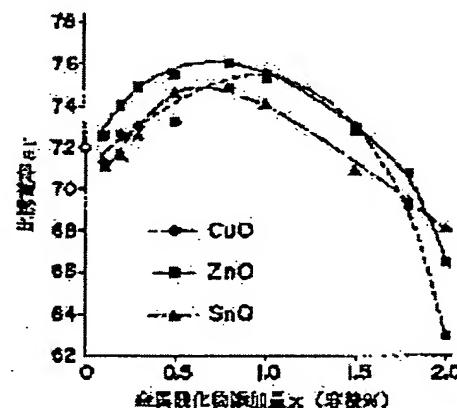
(71) Applicant : FUJI ELELCROCHEM CO LTD  
 (72) Inventor : NOYORI YOSHINARI  
 SUZUKI YASUO

## (54) PRODUCTION OF LOW-TEMPERATURE SINTERABLE DIELECTRIC SUBSTANCE CERAMIC

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject ceramic sinterable with various kinds of dielectric substance parts of a structure containing an internal electrode material at a temperature not to damage an internal electrode material and improving dielectric characteristics and stability of characteristics without making a powder pulverizing process too long.

**SOLUTION:** A calcined high dielectric constant material of BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O system obtained by adding 7-10 wt.% of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.3-1.0 wt.% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 10-16 mol.% of BaO, 67-72 mol.% of TiO<sub>2</sub> and 16-18 mol.% of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as main components is mixed with (3-x) to (20-x) vol.% of a glass material composed of 45-70 wt.% of ZnO, 5-13 wt.% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7-40 wt.% of SiO<sub>2</sub> and 8-20 wt.% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (x) vol.% of CuO (with the proviso that (x) is 0.2-1.5), the average particle diameter is adjusted to  $\leq 0.3 \mu\text{m}$ , the mixture is molded and baked at  $\leq 1,000^\circ \text{C}$ . ZnO in an amount of 0.1-1.5 vol.% or SnO in an amount of 0.3-1.2 vol.% may be added instead of CuO.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3552878

[Date of registration] 14.05.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Express Mail No. EV746687125US

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330161

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 4 B 35/46  
H 0 1 B 3/12

識別記号  
3 0 3

F I  
C 0 4 B 35/46  
H 0 1 B 3/12  
C  
3 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-157813

(22) 出願日 平成9年(1997)5月30日

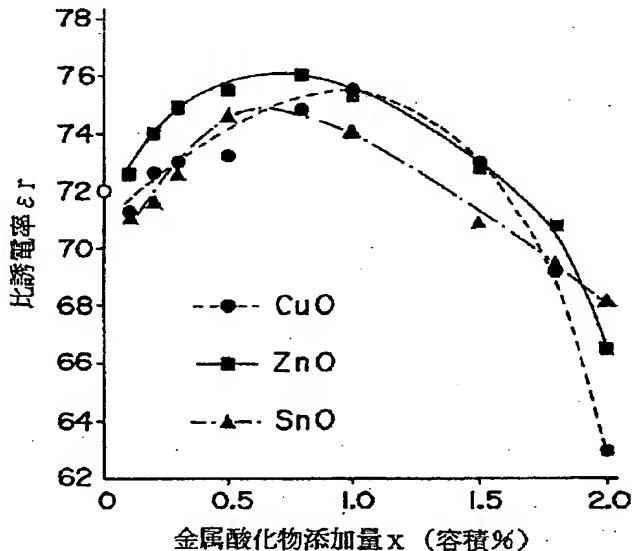
(71) 出願人 000237721  
富士電気化学株式会社  
東京都港区新橋5丁目36番11号  
(72) 発明者 野寄 佳成  
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内  
(72) 発明者 鈴木 靖生  
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 茂見 糜

(54) 【発明の名称】 低温焼結誘電体磁器の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 内部電極材を含んだ構造の各種の誘電体部品を内部電極材に損傷を与えない温度で焼結でき、粉体の微粉碎工程が長くなりすぎることもなく、誘電特性及び特性安定性を向上させる。

【解決手段】 主成分であるBaO 1.0~1.6モル%、TiO<sub>2</sub> 6.7~7.2モル%、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.6~1.8モル%に対して、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7~1.0重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3~1.0重量%含有する仮焼済みの高誘電率材料に、ZnO 4.5~7.0重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5~1.3重量%、SiO<sub>2</sub> 7~4.0重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8~2.0重量%のガラス材料を3-x~2.0-x容積%、CuOをx容積% (但し、x=0.2~1.5) 添加し、粉体の平均粒径を0.3 μm以下に調整して、成形後、1000°C以下の温度で焼成する。CuOに代えて、ZnOを0.1~1.5容積%、あるいはSnOを0.3~1.2容積%添加してもよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分としてBaOが10～16モル%、TiO<sub>2</sub>が6.7～7.2モル%、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.6～1.8モル%の組成を有し、それに対し副成分としてBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を7～10重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.3～1.0重量%含有している仮焼済みのBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の高誘電率材料に、ZnOが4.5～7.0重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5～1.3重量%、SiO<sub>2</sub>が7～4.0重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8～2.0重量%である組成の既にガラス化されている材料を添加し、低温焼成する誘電体磁器の製造方法において、

高誘電率材料に対して、既にガラス化されている材料を3-x～2.0-x容積%添加すると共に、それとは別にCuOをx容積%（但し、x=0.2～1.5容積%）添加し、粉体の平均粒径を0.3μm以下に調整して、成形後、1000℃以下で焼成することを特徴とする低温焼結誘電体磁器の製造方法。

【請求項2】 主成分としてBaOが10～16モル%、TiO<sub>2</sub>が6.7～7.2モル%、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.6～1.8モル%の組成を有し、それに対し副成分としてBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を7～10重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.3～1.0重量%含有している仮焼済みのBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の高誘電率材料に、ZnOが4.5～7.0重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5～1.3重量%、SiO<sub>2</sub>が7～4.0重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8～2.0重量%である組成の既にガラス化されている材料を添加し、低温焼成する誘電体磁器の製造方法において、

高誘電率材料に対して、既にガラス化されている材料を3-x～2.0-x容積%添加すると共に、それとは別にZnOをx容積%（但し、x=0.1～1.5容積%）添加し、粉体の平均粒径を0.3μm以下に調整して、成形後、1000℃以下で焼成することを特徴とする低温焼結誘電体磁器の製造方法。

【請求項3】 主成分としてBaOが10～16モル%、TiO<sub>2</sub>が6.7～7.2モル%、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.6～1.8モル%の組成を有し、それに対し副成分としてBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を7～10重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.3～1.0重量%含有している仮焼済みのBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の高誘電率材料に、ZnOが4.5～7.0重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5～1.3重量%、SiO<sub>2</sub>が7～4.0重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8～2.0重量%である組成の既にガラス化されている材料を添加し、低温焼成する誘電体磁器の製造方法において、

高誘電率材料に対して、既にガラス化されている材料を3-x～2.0-x容積%添加すると共に、それとは別にSnOをx容積%（但し、x=0.3～1.2容積%）添加し、粉体の平均粒径を0.3μm以下に調整して、成形後、1000℃以下で焼成することを特徴とする低温焼結誘電体磁器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、マイクロ波帯において使用する積層構造の共振器等に好適な高誘電率誘電体磁器の製造方法に関するものである。更に詳しく述べると、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の高誘電率材料に対して、ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のガラス材料と金属酸化物（CuO、ZnO、又はSnOのいずれか1種）を適量添加することにより、誘電体磁器組成物の低温焼結化と誘電特性の向上を図る技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車電話や携帯電話など、マイクロ波を利用した移動体通信用機器では、フィルタ等の材料として誘電体磁器が使用されている。近年の通信機器の小型化に伴い、誘電体フィルタも一層の小型化が要求され、それに対応すべく一部で積層型ストリップ線路フィルタが採用されている。これは、内部の直線状のストリップ線路型共振器内導体を電極材（導体ペースト）のスクリーン印刷法で未焼成の誘電体シート（グリーンシート）上にパターニングし、それを含めて誘電体シートを多数積層して圧着一体化し、外部アース導体と入出力電極を形成して焼結することによって製造する。通常、多数個取りができるよう、大きな誘電体シートを使用し、圧着一体化した後に縦横に切断してチップ状にする製法を採用している。 $\lambda/4$ 共振器では、共振器内導体は共振波長の1/4の奇数倍の長さに設定し、その一端が開放となり、他端が誘電体チップの外表面の外部アース導体に短絡されるように構成する。誘電体チップの内部で、このような共振器内導体を複数個、フィルタ特性に応じた結合度が得られるように所定の間隔で配列することによって、帯域通過フィルタが得られる。

【0003】 このような構造を実現するためには、内部電極材による各種導体パターンが崩れない温度で焼結できる高誘電率の誘電体磁器が必要となる。誘電体磁器の低温焼結化を図る方法として、ガラス材料を添加する技術が開発されている（例えば特開平7-69719号公報参照）。そこではSiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO系のガラス材料を用いている。ガラス材料を添加することによる利点は低温焼結が可能になることであるが、反面、ガラス材料の添加によって比誘電率が低下する問題が生じる。また低温焼結による他の問題点は、焼結体の相対密度が低くなり、そのため焼結した誘電体磁器の比誘電率が変動することである。

【0004】 そのような問題を解決できる方法として、本発明者等は先に、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の高誘電率材料に対して、ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のガラス材料を添加し、粉体を微粉碎処理することにより、誘電体磁器の低温焼結化と誘電特性の安定化を図る製造方法を提案した（特開平8-239263号公報参照）。

具体的には、主成分として BaO が 10 ~ 16 モル%、 TiO<sub>2</sub> が 67 ~ 72 モル%、 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 16 ~ 18 モル% の組成を有し、それに対し副成分として Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 7 ~ 10 重量%、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0.3 ~ 1.0 重量% 含有している仮焼済みの BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の高誘電率材料に、 ZnO が 4.5 ~ 7.0 重量%、 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 5 ~ 13 重量%、 SiO<sub>2</sub> が 7 ~ 40 重量%、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 8 ~ 20 重量% である組成の既にガラス化\*

\* されている材料を、前記高誘電率材料に対して 3 ~ 20 容積% 添加し、粉体の平均粒径を 0.1 μm 以下に調整して、 880 ~ 1000 °C で焼成し相対密度を 95% 以上にする低温焼結誘電体磁器の製造方法である（以下、これを「先行技術」という）。その有効性を裏付ける実験結果の一例を表 1 に再掲する。

## 【0005】

【表 1】

組成区分	Ba-Ti-Nd系高誘電率材料			誘電体 ガラス	ガラス材料			焼成 温度 °C	誘電特性			良否 判定	
	BaO TiO <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ZnO B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	比誘電 率/相 対密度			比誘電 率/相 対密度	Qf	τ <sub>f</sub>		
	モル%	重量%	容積比		重量%	GHz	ppm		GHz	ppm	ppm		
A	15	69	16	8	0.3	80/20	45	7	40	8	900	54/99 2800 +11 ○	
	15	69	16	8	0.3	80/20	45	7	40	8	930	55/99 2400 +12 ○	
	15	69	16	8	0.3	95/5	45	7	40	8	900	65/89 3800 +10 ×	
	15	69	16	8	0.3	95/5	45	7	40	8	930	71/93 4000 +8 ×	
	①15	69	16	8	0.3	97/3	45	7	40	8	1000	85/98 2000 +6 ○	
B	15	69	16	8	0.3	95/5	50	40	5	5	930	63/85 1500 -10 ×	
C	15	69	16	8	0.3	95/5	80	10	5	5	930	68/85 900 -11 ×	
D	15	69	16	8	0.3	95/5	60	13	7	20	930	72/95 3300 -9 ○	
E	15	69	16	8	0.3	85/15	70	7	11	12	1000	54/99 2800 +9 ○	
	15	69	16	8	0.3	95/5	70	7	11	12	880	69/95 4100 -2 ○	
	15	69	16	8	0.3	95/5	70	7	11	12	900	73/97 3500 -4 ○	
	②15	69	16	8	0.3	95/5	70	7	11	12	830	75/99 3000 -6 ○	
	15	69	16	8	0.3	97/3	70	7	11	12	830	78/97 3500 -9 ○	
F	15	69	16	8	0.3	95/5	60	10	20	10	900	65/90 3400 -8 ×	
	15	69	16	8	0.3	95/5	60	10	20	10	930	72/95 3200 -6 ○	
G	15	69	16	8	0.3	95/5	60	5	25	10	1000	74/96 2700 -4 ○	
H	15	69	16	9	0.5	95/5	70	7	11	12	930	73/97 2000 -3 ○	
I	15	69	16	9	0.5	95/5	45	7	40	8	1000	76/95 3200 +5 ○	
J	10	72	18	7	1.0	95/5	45	7	40	8	900	43/82 2000 +3 ×	
	10	72	18	7	1.0	95/5	45	7	40	8	930	52/89 3400 +10 ×	
	10	72	18	7	1.0	95/5	45	7	40	8	1000	62/95 2800 +8 ○	
K	10	72	18	7	1.0	95/5	50	40	5	5	930	59/85 2900 -9 ×	
L	10	72	18	7	1.0	95/5	70	7	11	12	930	58/88 3000 +9 ○	
	10	72	18	7	1.0	90/10	70	7	11	12	1000	57/96 3400 +8 ○	
M	10	72	18	7	1.0	80/20	60	5	25	10	1000	52/97 1800 +14 ○	
N	14	70	16	9	0.3	90/10	45	7	40	8	1000	65/96 1500 -10 ○	
O	14	70	16	9	0.3	95/5	70	7	11	12	930	68/90 2000 -8 ×	
	14	70	16	9	0.3	95/5	70	7	11	12	1000	75/98 2500 -6 ○	
P	14	70	16	9	0.3	95/5	50	40	5	5	930	61/85 2600 -11 ×	
Q	16	69	16	10	0.3	90/10	70	7	11	12	1000	63/97 2400 +12 ○	
R	16	69	16	10	0.3	90/10	45	7	40	8	1000	65/97 3000 +10 ○	
S	18	67	17	9	0.3	90/10	70	7	11	12	1000	60/95 3100 +9 ○	

【0006】表 1 において良否判定の基準で○（良品）と判定したのは、相対密度が 95% 以上、フィルタなどの材料として特に問題の生じない Qf が 1500 (GHz) 以上、 τ<sub>f</sub> が ±1.5 (ppm/°C) 以内となる材料である。良品は、 1000 °C 以下の焼成温度で、良好な誘電特性が得られる。特に試料①の条件では、 1000 °C の焼成温度で相対密度 9.8%、 比誘電率 8.5 を達成した。Ag (銀) の融点は 960 °C であるが、内部電極材に Ag を用いて誘電体材料を積層して焼成した場合、 100

0 °C で焼成しても内部電極パターンの崩れが生じないことが分かっており、その点から見てもこの試料①の条件で得られる誘電体磁器は有用である。更に試料②の条件では、銀の融点以下である 930 °C の焼成で相対密度 9.9% が達成された。従って、この試料②の条件で得られる誘電体磁器は、特に低い温度で焼結可能な材料として極めて有用である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の先行技術は、 8

80～1000℃で焼結して相対密度を95%以上にできる優れた方法である。しかし、所望の特性を発現させるためには、粉体を平均粒径が0.1μm以下となるまで超微粉化処理する必要がある。しかし、このような誘電体材料の超微粉化は、その工程に多くの時間を要し、経渓的に不利である。また誘電体磁器の相対密度が向上することで比誘電率の変動を抑えることができるが、反面、材料の超微粉化の工程を経るために、それに起因する特性不安定性が生じる恐れがある。

【0008】本発明の目的は、内部電極材を含んだ構造の各種の誘電体部品を低温で（内部電極材に損傷を与えない温度で）焼結でき、粉体の微粉碎工程が長くなりすぎることもなく、誘電特性及び特性安定性が向上するような低温焼結誘電体磁器の製造方法を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の先行技術を利用し、更に改良を加えたものである。そのために高誘電率材料とガラス材料の基本組成はそのまま利用している。即ち、主成分としてBaOが1.0～1.6モル%、TiO<sub>2</sub>が6.7～7.2モル%、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.6～1.8モル%の組成を有し、それに対し副成分としてBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を7～1.0重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.3～1.0重量%含有している仮焼済みのBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の高誘電率材料に、ZnOが4.5～7.0重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5～1.3重量%、SiO<sub>2</sub>が7～4.0重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8～2.0重量%である組成の既にガラス化されている材料を適量添加し、低温焼成する誘電体磁器の製造方法である。ここで本発明では、高誘電率材料に対して、既にガラス化されている材料を3-x～2.0-x容積%添加すると共に、それとは別にCuOをx容積%（但し、x=0.2～1.5容積%）添加し、粉体の平均粒径を0.3μm以下に調整して、成形後、1000℃以下の温度で焼成する。CuOに代えて、ZnOを0.1～1.5容積%添加してもよいし、あるいはSnOを0.3～1.2容積%添加してもよい。なお、組成を示す数値範囲（モル%、重量%及び容積%）の両端は、全ての場合に本発明の範囲内に含まれる。

【0010】更に好ましい金属酸化物の添加範囲は、CuOでは0.5～1.2容積%、ZnOでは0.2～1.2容積%、SnOでは0.5～1.0容積%であり、それらの中でも特にZnOを0.5～1.0容積%添加することが最も効果的であり比誘電率を高めることができる。

【0011】母材となるBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の誘電体材料は、それ自身、高誘電率を呈する誘電特性をもつ。しかし、それ単独で良好な特性を発現させるためには1300℃程度以上の高温での通常焼成を行わねばならない。内部電極材として、例えばCu（銅）あるいはAg（銀）を

用いると1000℃程度の焼成温度に耐えられる。因に、Cu（銅）の融点は1083℃、Au（金）の融点は1063℃である。なおAg（銀）の融点は960℃であるが、誘電体材料の内部にAgを埋設して焼成した場合、1000℃で焼成しても内部の銀電極パターンは崩れないことが分かっている。従って、1000℃以下（可能であれば更に低い温度で）で焼結できれば、内部電極材を含んだ誘電体成形物を焼成して、誘電体部品を製造できることになる。

【0012】このような低温焼結化のために、本発明では、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の誘電体材料（母材）に対して、ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス材料の添加と、CuO、SnO、又はZnOのいずれか1種の微量添加という手法を採用し、材料粉体の過度の微粉化を避けている。

【0013】BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の誘電体材料において、各成分範囲を限定した理由は、材料自体の最良の特性を発現させるためであり、次の通りである。主成分であるBaOは、1.0モル%未満では比誘電率が小さくなり、1.6モル%を超えると温度係数が大きくなる。TiO<sub>2</sub>は、6.7モル%未満では焼結性が悪くなり、7.2モル%を超えると温度係数が大きくなる。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、1.6モル%未満では温度係数が悪く、1.8モル%を超えると比誘電率が小さくなる。また副成分であるBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、7重量%未満では温度係数の改善効果が小さく、1.0重量%を超えると焼結性が悪くなる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、0.3重量%未満ではQ及び温度係数の改善効果が少なく、1.0重量%を超えると比誘電率が小さくQが減少する。

【0014】次にガラス材料は、高誘電率材料を低温焼結化するためのものであるが、種々の組成系のガラスについて実験を行った結果、ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のガラス材料の適量添加が焼結磁器の相対密度（実際の密度/理論密度）の向上に有効であることが分かった。各成分範囲の限定は次の理由による。ZnOは、4.5重量%未満では相対密度が低下するし、7.0重量%を超えると比誘電率が小さくなる。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、5重量%未満ではQが低くなり、1.3重量%を超えると相対密度が低くなる。SiO<sub>2</sub>は、7重量%未満では温度係数改善の効果が少なく、4.0重量%を超えると相対密度が低くなる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、8重量%未満ではQが低くなり、2.0重量%を超えると比誘電率が小さくなる。このようなガラス材料を、母材であるBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の誘電体材料に対して3～2.0容積%添加することで、880～1000℃の適当な温度で焼成した時に、相対密度95%以上を達成することができる。ガラス質材料の添加量が3容積%未満では低温焼結化せず、2.0容積%を超えると比誘電率が低下してしまう。

【0015】更に本発明において、CuO、ZnO、又はSnOのいずれか1種を適量同時添加するのは、誘電特性を向上させるためである。ここで重要なことは、これらの金属酸化物は、母材となる高誘電率材料及び既にガラス化された材料とは別に添加し、それらと一緒に平均粒径0.3μm以下まで微粉化することである。実験の結果によれば、高誘電率材料中あるいはガラス材料中に、それらの金属酸化物が余分に含まれていたとしても本発明の所望の効果は生じなかった。平均粒径を0.3μm以下まで微粉化するのは、反応性を高めて低温焼結化を促進するためである。上記のような特定の金属酸化物を適量添加することで、先行技術のような過度(0.1μm以下)の超微粉化を避けることができる。但し、実験結果によると、平均粒径が0.5μmあるいは0.4μmの場合には所望の特性が得られなかつたため、0.3μm以下にすることは必要である。なお金属酸化物としてMgO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を同様に添加した実験では、Q<sub>f</sub>のみならず相対密度や比誘電率も低下し、好ましくない結果となった。

【0016】ガラス材料の添加による低温焼結のメカニズムは、焼成時にガラス材料が軟化して高誘電率材料粒子を引きつけ合い、固相成長させることによる。そこで特定の金属酸化物(CuO、ZnO、又はSnOのいずれか1種)を適量、ガラス材料とは別に添加すると、それがガラス材料に付着してその軟化を促進し、全体として焼結温度を下げ、誘電特性を向上させるものと考えられる。具体的には、先行技術に対して、更に30~50℃程度、焼成温度を下げることが可能であり、970℃以下で焼成できるようになる。そのため、平均粒径を0.1μm以下まで超微粉化しなくとも、所望の特性が発現することになる。

#### 【0017】

【実施例】実施した誘電体磁器の製造フローは次の通りである。

#### ①配合

既に仮焼が終了した高誘電率材料に、予めガラス化した材料と特定の金属酸化物(CuO、ZnO、SnOのいずれか1種)を適量添加する。ここで使用した高誘電率材料は、主成分として、BaO…15モル%、TiO<sub>2</sub>…6.9モル%、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>…1.6モル%に対して、副成分としてBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>…8重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>…0.3重量%を添加した組成である。またガラス材料は、ZnO…7.0重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>…7重量%、SiO<sub>2</sub>…1.1重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>…1.2重量%からなる組成である。これらを容積比率で、高誘電率材料：ガラス材料：金属酸化物=9.5：(5-x)：xの割合で混合して種々の試料を調整した。添加量xは、0.1~2.0容積%までの範囲で変化させた。高誘電率材料及びガラス材料は、前記従来技術で、特に低い温度で焼結可能な材料として極めて有用とされた試料②を基本とする組成である。

#### ②粉碎

媒体攪拌ミルにより平均粒径0.3μmに微粉砕した。粉碎に使用したボールは、直径1mm以下部分安定化ジルコニア製である。粉碎時は、粉体が微粉化するため凝集しないように必要に応じて分散剤を適量添加した。

#### ③乾燥

粉碎した粉体を乾燥し、これによって低温焼結用の材料粉体を得た。

#### ④造粒、成形、焼成

その後の工程は、従来方法と同様であり、バインダーを加えて造粒し、所定形状にプレス成形した後、所定温度で焼成した。焼成は全て900℃で行った。

【0018】実験結果を表2に示す。比誘電率及びQ<sub>f</sub>の測定は、空洞開放形誘電体共振器法(測定周波数:6GHz)で行った。

#### 【0019】

#### 【表2】

金属酸化物	添加量 x (容積%)	比誘電率	Qf (GHz)	良否判定
なし	0	72.0	3200	-
CuO	0.1	71.3	3300	×
	0.2	72.6	3210	○
	0.3	75.0	3380	○○
	0.5	75.2	3210	○○○
	0.8	74.8	3450	○○○
	1.0	75.5	3300	○○○
	1.5	73.0	2640	○○
	1.8	69.2	2060	×○
	2.0	63.0	2300	×
ZnO	0.1	72.6	3000	×
	0.2	74.0	3000	○○
	0.3	74.9	2960	○○
	0.5	75.5	3100	○○○
	0.8	76.0	2530	○○○
	1.0	75.2	2220	○○○
	1.5	72.8	2310	○○○
	1.8	70.8	2000	×○
	2.0	66.5	2000	×
SnO	0.1	71.2	3000	×
	0.2	71.7	3150	×
	0.3	72.6	3050	○○
	0.5	74.6	3030	○○○
	1.0	74.0	2600	○○○
	1.5	70.9	2300	×○
	1.8	69.6	2360	×
	2.0	68.1	2130	×

【0020】CuO、ZnO、SnOのいずれか1種を適量添加すると(○を付した添加量x)、添加しない場合(比較例)よりも比誘電率 $\epsilon_r$ が向上する。その様子を図1に示す。なおQfが若干低下する場合もあるが、フィルタとして使用する場合には1500GHz以上あればよいとされるため、十分な値と考えられる。これらのことから、添加量xは、CuOでは0.2~1.5容積%、ZnOでは0.1~1.5容積%、SnOでは0.3~1.2容積%とする。なかでも、CuOを0.5~1.2容積%、ZnOを0.2~1.2容積%、SnOを0.5~1.0容積%とすると、比誘電率は74以上と大きくなり好ましい。とりわけ、ZnOを0.5~1.0容積%とすると、比誘電率は75以上と更に大きくなり最適である。また900℃という低い温度で良質の誘電体磁器を焼成でき、銀ペーストを用いての外部電極の同時焼付けも十分可能となる。

【0021】上記の実施例では、基本組成となる高誘電率材料及びガラス材料については、それぞれ1種のみで系統的に行った結果を示しているが、非系統的な各種の

30

実験でも、また前記先行技術を踏まえてみても、前記従来技術で規定する基本組成の範囲内では、ほぼ同様の傾向を示すことが分かっており、本発明で規定する範囲内で有効であることは十分推測できる。

40

【0022】  
【発明の効果】本発明は、 $B_{12}O_3$ と $A_{12}O_3$ を含有する $BaO-TiO_2-Nd_2O_3$ 系の高誘電率材料に対して、 $ZnO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 系のガラス材料と金属酸化物(CuO、ZnO、又はSnOのいずれか1種)を適量添加する製造方法であり、それによって粉体の微粉碎工程が長くなりすぎることもなく、内部電極材を含んだ構造の各種の誘電体部品を1000℃以下の低温で(内部電極材に損傷を与えない温度で)焼結でき、経済性に優れ工程管理も容易で、且つ誘電特性及び特性安定性が向上する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】金属酸化物添加量xに対する比誘電率 $\epsilon_r$ の関係を示すグラフ。

【図1】

